

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1997-053823

DERWENT-WEEK: 199706

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aq. filled adhesive based on rubbery polymer with low emission and shrinkage - contains lightweight filler, useful for sticking floor covering, esp. textile floor covering

INVENTOR: TAMCKE, T; URBATH, H ; WENZEL, U ; WINDHOEVEL, U F ; ZSCHAEBITZ, K

PATENT-ASSIGNEE: HENKEL KGAA[HENK]

PRIORITY-DATA: 1996DE-1007387 (February 28, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	
MAIN-IPC				
DE 19607387 A1	January 2, 1997	N/A	008	C09J
009/00				
EP 792926 A2	September 3, 1997	G	008	C09J
157/00				

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE DK FI FR LI LU NL PT SE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE19607387A1	N/A	1996DE-1007387	February 28, 1996
EP 792926A2	N/A	1997EP-0102724	February 20, 1997

INT-CL (IPC): B32B035/00; C09J009/00 ; C09J011/06 ; C09J011/08 ; C09J157/00

RELATED-ACC-NO: 1997-436768

ABSTRACTED-PUB-NO: DE19607387A

BASIC-ABSTRACT: Aq. filling dispersion adhesive based on 20-99 wt.% polymer with a Tg < -25 deg. C and 1-80 wt.% filler contains lightweight filler(s) (I). Also claimed is a method of producing the adhesive. The adhesive is produced by stirring the dispersant, emulsifier, antifoam, preservative and other ancillaries into the polymer dispersion, followed by (I) and (II) and finally the thickener.

USE - The adhesive is used for sticking floor coverings, esp. textile floor coverings (all claimed).

ADVANTAGE - Besides low emissions, the adhesive has low shrinkage, satisfactory adhesion and good properties in use and is easy to use. It has a good level of peel strength, shear strength, wet hold and dry feel and high heat resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A14 A81 G03 P73

CPI-CODES: A07-B01; A08-R01; A11-C01C; A12-R03; G03-B02B;



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 792 926 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
03.09.1997 Patentblatt 1997/36

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C09J 157/00**

(21) Anmeldenummer: **97102724.8**

(22) Anmeldetag: **20.02.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK FI FR LI LU NL PT SE**

(30) Priorität: **28.02.1996 DE 19607387**

(71) Anmelder:  
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Zschäblitz, Kirsten  
40597 Düsseldorf (DE)**
- **Tamcke, Thomas  
40593 Düsseldorf (DE)**
- **Urbath, Hartmut  
42389 Wuppertal (DE)**
- **Wenzel, Udo  
42489 Wülfrath (DE)**
- **Windhövel, Udo Frank Dr.  
40789 Monheim (DE)**

(54) **Wässriger Dispersionsklebstoff**

(57) Es wird ein wässriger füllender Dispersionsklebstoff auf der Basis von 20 bis 99 Gew.-% eines Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur unter -25 °C und 1 bis 80 Gew.-% eines Füllstoffes beschrieben. Der Dispersionsklebstoff enthält kennzeichnungsgemäß mindestens einen Leichtfüllstoff, vorzugsweise mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 20 µm. Der Dispersionsklebstoff ist nicht nur im wesentlichen frei von flüchtigen organischen Verbindungen und klebrigmachenden Harzen, sondern auch weitgehend geruchsfrei. Er hat einen geringen Schwund und relative hohe Festigkeiten und ist leicht zu verarbeiten.

**EP 0 792 926 A2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen wäßrigen Dispersionsklebstoff auf der Basis von 20 - 99 Gew.-% eines Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur unter  $-25^{\circ}\text{C}$  und 1 - 80 Gew.-% eines Füllstoffs, wobei sich die Gewichtsprozente auf die Summe der Bestandteile des wäßrigen Dispersionsklebstoffs mit Ausnahme von Wasser beziehen. Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung und Verwendung des Dispersionsklebstoffes.

Ein derartiger wäßriger Dispersionsklebstoff wird in der DE 44 04 411 A1 beschrieben. Bei dem Polymer handelt es sich vorzugsweise um radikalisch polymerisierte Polymere aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere aus  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl(meth)acrylaten. Als Füllstoffe werden Kreide und Quarzmehl mit einem Teilchendurchmesser von 2 bis 50  $\mu\text{m}$  genannt. Die Vorteile des Dispersionsklebstoffes bestehen darin, daß er im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln, Weichmachern und zusätzlichen klebrigmachenden Harzen ist. Bei derartigen emissionsarmen Klebstoffen ist die zusetzbare Menge an Füllstoffen besonders kritisch, wenn man eine ausreichende Klebkraft und gleichzeitig einen geringen Schwund realisieren möchte.

Damit eine ausreichende Klebkraft erzielt wird, muß der Gehalt an Dispersion gegenüber herkömmlichen Klebstoffen erhöht und der Füllgrad an anorganischen Füllstoffen gesenkt werden. Übliche Dispersionen enthalten zwischen 30 - 50% Wasser, somit erhöht sich zwangsläufig der Wassergehalt des Klebstoffs. Bei der Trocknung ist der Volumenschwund, der im wesentlichen dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen proportional ist, folglich größer. Die füllenden Eigenschaften des Klebstoffes, die insbesondere bei der Klebung von grob strukturierten Materialien (z. B. Teppich) auf rauen Substraten (z. B. Zement-Estrich) wichtig sind, erfüllen nicht mehr die Anforderungen. Die Festigkeit und Haltbarkeit der Klebung sind nicht mehr zufriedenstellend.

Ausgehend von diesem Stand der Technik sollte ein wäßriger Dispersionsklebstoff entwickelt werden, der neben Emissionsarmut vor allem einen geringen Schwund bei ausreichender Klebkraft hat und auch sonst gute Gebrauchseigenschaften sowie eine leichte Verarbeitung gewährleistet.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Ansprüchen zu entnehmen. Sie beruht im wesentlichen darin, daß der Füllstoff teilweise ein Leichtfüllstoff ist. Der erfindungsgemäße wäßrige Dispersionsklebstoff auf der Basis von 20 bis 99 Gew.-% eines Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur unter  $-25^{\circ}\text{C}$  und 1 bis 80 Gew.-% eines Füllstoffes ist also dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff teilweise ein Leichtfüllstoff ist.

Unter „Leichtfüllstoff“ wird ein Füllstoff mit einem spezifischen Gewicht von weniger als  $1\text{ g/cm}^3$  verstanden, insbesondere mit einem von weniger als  $0,5\text{ g/cm}^3$ . In der Regel handelt es sich um poröse Teilchen mit einem Durchmesser von 2 bis zu 500  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ . Zweckmäßigerweise sind die Teilchen rund und glatt. Sie können aus anorganischem Material sein, z. B. aus Aluminiumsilikat, vorzugsweise sind sie jedoch aus organischen Polymeren, z. B. aus Homo- und Copolymeren von Styrol, Acrylnitril und Vinylidenchlorid. Konkrete Leichtfüllstoffe sind im Handel erhältlich unter den Namen: Fillite, Expancel, Scotchlite, Dualite, Sphericel, Zeeospheres, Armospheres, Cenospheres, Polyfil, Mikrosil, Pangel, Pansil, Q-Cel.

Ihr Gewichtsanteil an dem Füllstoff insgesamt hängt stark von dem spezifischen Gewicht des üblichen Füllstoffes mit einem spezifischen Gewicht von mehr als  $1\text{ g/cm}^3$  (schwerer Füllstoff) und dem spezifischen Gewicht des Leichtfüllstoffes ab. Er sollte im Bereich von 100 zu 1 bis 100 zu 20 liegen. Das Volumenverhältnis beider Füllstoffe sollte im Bereich von 1 zu 100 bis 100 zu 100 liegen, vorzugsweise im Bereich von 3 zu 100 bis 70 zu 100.

Bei den schweren Füllstoffen handelt es sich um Carbonate (insbesondere Calciumcarbonat, Silikate (insbesondere um Talk, Ton, Glimmer), Sulfate (insbesondere von Barium und Calcium), Oxide und Hydroxide (insbesondere von Silicium und Aluminium) und um Ruß. Bevorzugt wird Kreide eingesetzt. Wie üblich haben diese Füllstoffe einen mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 50, insbesondere von 2 bis 5  $\mu\text{m}$ . Der Teilchendurchmesser wird üblicherweise durch Siebanalyse mit Prüfsieben gemäß DIN 4188 bestimmt.

Der Gewichtsanteil beider Füllstoffe zusammen in dem wäßrigen Dispersionsklebstoff beträgt 1 bis 80 insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, bzw. 5 bis 95, insbesondere 40 bis 75 Vol.-%.

Bei dem Polymeren handelt es sich vorzugsweise um ein radikalisch polymerisiertes Polymerisat aus ethylenisch ungesättigten Monomeren mit 1 oder 2 C, C-Doppelbindungen, insbesondere um Vinylmonomere. Die folgenden Monomeren können z. B. zu 60 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 99,8 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, im Polymer enthalten sein:

Das Polymer kann z. B. aus  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 2 konjugierten Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren aufgebaut sein.

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet. Besonders bevorzugt sind (Meth)acrylsäureester und deren Mischungen.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versatidsäurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, Methylstyrol,  $\alpha$ -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol

und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

Weitere Monomere, die z. B. von 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-% im Polymer enthalten sein können, sind insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid sowie dessen am Stickstoff mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-substituierten Derivate, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, deren Halbester und Anhydride, z. B. (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester und Itaconsäure. Ganz besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 0,2 bis 5 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt unter -25 °C, insbesondere zwischen -25 °C und -60 °C, besonders bevorzugt zwischen -30 °C und -50 °C.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s.z.B. ASTM 3418/82, sog. „midpoint temperature“) bestimmen.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht M<sub>n</sub> des Polymeren ist vorzugsweise größer als 10 000, bevorzugt größer als 20 000, besonders bevorzugt größer als 30 000 und das gewichtsmittlere Molekulargewicht M<sub>w</sub> ist vorzugsweise größer 250 000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard an einer Polymerlösung in Tetrahydrofuran nach Sedimentation der unlöslichen Bestandteile).

Die Herstellung des Polymeren erfolgt durch radikalische Polymerisation. Geeignete Polymerisationsmethoden, wie Substanz-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation sind dem Fachmann bekannt. Die Polymerisation können durch nachträgliche polymeranaloge Reaktionen modifiziert werden, z. B. durch teilweise Umesterung oder Hydrolyse.

Vorzugsweise wird das Copolymerisat durch Lösungspolymerisation mit anschließender Dispergierung in Wasser oder besonders bevorzugt durch Emulsionspolymerisation hergestellt, so daß wäßrige Copolymerdispersionen entstehen.

Die Emulsionspolymerisation kann diskontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatices, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder bevorzugt unter teilweise Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden.

Die Monomeren können bei der Emulsionspolymerisation wie üblich in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators und eines Emulgators bei vorzugsweise 30 bis 95 °C polymerisiert werden.

Geeignete Initiatoren sind z. B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, tert.-Butylhydroperoxide, wasserlösliche Azoverbindungen oder auch Redoxinitiatoren wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ascorbinsäure.

Als Emulgatoren dienen z. B. Alkalisalze von längerketigen Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, alkylierte Arylsulfonate oder alkylierte Biphenylethersulfonate.

Des weiteren kommen als Emulgatoren Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid mit Fettalkoholen, -säuren oder Phenol, bzw. Alkylphenolen in Betracht.

Im Falle von wäßrigen Sekundärdispersionen wird das Copolymerisat zunächst durch Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel hergestellt und anschließend unter Zugabe von Salzbildnern, z. B. von Ammoniak zu Carbonsäuregruppen enthaltenden Copolymerisanten, in Wasser ohne Verwendung eines Emulgators oder Dispergierhilfsmittels dispergiert. Das organische Lösungsmittel kann abdestilliert werden. Die Herstellung von wäßrigen Sekundärdispersionen ist dem Fachmann bekannt und z. B. in der DE-A 37 20 860 beschrieben.

Zur Einstellung des Molekulargewichts können bei der Polymerisation Regler eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. -SH enthaltende Verbindungen wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thiophenol, Thioglycerin, Thioglykolsäureethylester, Thioglykolsäuremethylester und tert.-Dodecylmercaptan.

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Polymerdispersionen beträgt vorzugsweise 40 bis 80, besonders bevorzugt 45 bis 75 Gew.-%. Hohe Polymerfeststoffgehalte können z. B. nach Verfahren, welche in der deutschen Patentanmeldung P 43 01 683.1 oder der EP 37 923 beschrieben sind, eingestellt werden.

Der Dispersionsklebstoff kann weiterhin Netz- oder Dispergiermittel z. B. für die Füllstoffe, Verdicker und auch z. B. noch weitere übliche Zuschlagstoffe, wie Entschäumer und Konservierungsmittel enthalten. Netz- oder Dispergiermittel können z. B. in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, Verdicker in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, Konservierungsmittel in Mengen von 0 bis 1 Gew.-% und Entschäumer in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% in der wäßrigen Zusammensetzung enthalten sein. Die Gewichtsangaben beziehen sich dabei auf die Summe aller Bestandteile der wäßrigen Zusammensetzung, mit Ausnahme von Wasser.

Die Zusammensetzung ist im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und Weichmachern wie z.B. Butylacetat, Toluol oder Phthalsäureester. Sie enthält daher im wesentlichen keine organischen Verbindungen mit einem Siedepunkt unterhalb 260 °C bei Normaldruck (1 bar) vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%.

Die Zusammensetzung ist auch frei von üblicherweise zusätzlich eingesetzten klebrigmachenden Harzen, wie Kolophoniumharzen.

Die Herstellung der wäßrigen Zusammensetzung kann in einfacher Weise dadurch erfolgen, daß der bei der Emulsionspolymerisation erhaltenen wäßrigen Polymerdispersion die Füllstoffe und gegebenenfalls weitere Additive unter Rühren zugesetzt werden.

Der Wassergehalt des fertigen Klebstoffes liegt im allgemeinen bei 7 bis 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte wäßrige Zubereitung.

Es wurde überraschend gefunden, daß der Einsatz von Leichtfüllstoffen in Kombination mit üblichen Füllstoffen zu wäßrigen Dispersions-Klebstoffen führt, die im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln, Weichmachern und klebrigmachenden festen oder flüssigen Harzen sind (siehe z.B. DE 44 04 411) und

1. deren Schwindung vergleichsweise, d.h. bezogen auf die flüchtigen Anteile, gering ist,
2. deren Festigkeit auch nach Alterung noch die jeweiligen Mindestanforderungen erfüllt und
3. die exzellente Verarbeitungseigenschaften haben.

Als besonders effektiv haben sich solche Leichtfüllstoffe gezeigt, die eine enge Teilchengrößenverteilung und ein spezifisches Gewicht von weniger als 100 kg/m<sup>3</sup> haben.

Die wäßrige Dispersion eignet sich daher insbesondere als füllender Klebstoff zum Verkleben von Substraten aus Kunststoff, Holz, Metall, Textilien aus gewebten und/oder ungewebten Fasern.

Ganz besonders eignet sich der wäßrige Dispersionsklebstoff als Fußbodenkleber für Bodenbeläge z.B. aus PVC, in Ausführungen als Mehrschichtbeläge oder Homogenbeläge, Schaumstoffbeläge mit Textilunterseite, z.B. Jute, Polyesterfilles, Gummibeläge, Textilbeläge mit unterschiedlicher Rückenausstattung, wie Polyurethanschaum, Styrol-Butadien-Schaum, textiler Zweitrücken, Nadelfilzbodenbeläge, Polyolefinbeläge oder Linoleumbeläge, auf Untergründen wie Holz, Estrich, Beton, keramische Fliesen, Metalluntergründe oder ähnliches. Unebenheiten des Untergrundes werden wie beim Verspachteln mit einer Schicht des erfindungsmäßigen Klebstoffes ausgeglichen.

Der Kleber kann z. B. mit einer Zahnleiste auf den Untergrund aufgetragen werden. Nach dem üblichen Ablüften wird der Bodenbelag eingelegt und angerieben.

Arbeitstechnisch ist der erfindungsgemäße Kleber den lösungsmittelhaltigen Kunstharzklebern und den lösungsmittelfreien oder -armen Dispersionseinseitklebern gleichzusetzen. Die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung weist ein gutes Niveau von anwendungstechnischen Eigenschaften wie Schälhaftigkeit, Scherfestigkeit, Naßanzugsvermögen und Trockenanfaßvermögen und eine hohe Wärmestandfestigkeit auf.

Die Erfindung wird nun im einzelnen erläutert:

## Beispiele

### I. Ausgangsstoffe:

1. Acronal DS 3468, ein ca. 70 %iges CO-Polyacrylat der Fa. BASF gemäß DE 44 04 411 A1, Beispiel 1,
2. Primal CA 187, eine wäßrige ca. 61 %ige Co-Polyacrylat-Dispersion der Fa. Rohm & Haas auf der Basis von Butylacrylat/Methacrylat,
3. Expancel 551 WE, ein Leichtfüllstoff der Fa. AKZO-Nobel auf der Basis von Polyvinylidenchlorid-Copolymer mit einem mittleren Durchmesser von 50 µm,
4. Hydropalat 1706, ein Dispergiermittel der Fa. Henkel auf der Basis von Natrium - Polyacrylat,
5. Disponil SUS IC 875, ein Emulgator der Fa. Henkel auf der Basis von Di-2-ethylhexylsulfosuccinat,
6. Acrysol TT615, ein Verdicker der Fa. Rohm & Haas auf der Basis von Polyacrylsäure,
7. Latekoll D, 2 %-ig, ein Verdicker der Fa. BASF auf der Basis von Polyacrylsäure

### II. Klebstoff-Herstellung:

Aus den obigen Ausgangsstoffen in den in der Tabelle angegebenen Gewichtsteilen wurde auf folgende Weise der Klebstoff hergestellt:

In die Polymerdispersion werden Dispergierhilfsmittel, Emulgator, Entschäumer und Konservierungsmittel eingebracht. Sodann werden der leichte und schwere Füllstoff zugegeben und glatt gerührt. Abschließend wird der Klebstoff durch Zugabe des Verdickers auf die für die Verarbeitung notwendige Viskosität eingestellt.

### III. Eigenschaften der Klebstoffe:

1. Prüfmethoden:

- Spezifisches Gewicht:

Das spezifische Gewicht des Klebstoffes wird mit einem Metallpyknometer vom Typ 290/I nach DIN 53217 bei 20°C bestimmt.

- Klebstoffauftragsmenge:

Der Klebstoff wird mit einer gezahnten Spachtel auf eine Glasplatte (35 X 35 cm) aufgetragen und die Masse auf einer Laborwaage bestimmt. Der Wert wird auf die Fläche von 1 m<sup>2</sup> hochgerechnet.

- Tack/Naßklebkraft:

Der Klebstoff wird mit einem gezahnten Spachtel auf eine mit zementärer Ausgleichmasse beschichtete Spanplatte aufgetragen. Nach unterschiedlicher Ablüfzeit werden 5 cm breite Streifen eines Textilbelags mit textiler Rückenausstattung in das Klebstoffbett eingelegt und angerieben. Anschließend werden die Streifen direkt wieder abgezogen und der Schälwiderstand in N/5cm bestimmt.

- Endklebkraft:

Die Endklebkraft wird als Schälwiderstand gemäß DIN 53269 in N/mm gemessen.

- Geruchsprüfung:

a) Es werden ca. 50 g des Klebstoffes in ein 250 ml-Schraubdeckelglas gefüllt und 3 Tage bei 23 °C geschlossen gelagert. Sodann beurteilen mindestens 5 Probanden den Geruch dieser Klebstoffprobe an Hand folgender Skala:

1 = geruchlos      2 = wahrnehmbar      3 = erträglich  
4 = belästigend      5 = unerträglich.

b) Auf eine Glasplatte ( 5X10 cm) wird mit einem Raket ( 200 µm Spaltweite) ein Klebstofffilm aufgetragen und 24 h bei 23 °C/50 % rdl. Feuchte getrocknet. Sodann wird diese Glasplatte in ein 500 ml Schraubdeckelglas übergeführt und 3 Tage bei 23 °C geschlossen gelagert. Diese Beurteilung erfolgt wie unter Punkt a) beschrieben.

- Verstreichbarkeit:

Auf verschiedenen Untergründen werden die Klebstoffe praxistgerecht aufgetragen und von mehreren Prüfern der Kraftaufwand gemäß folgender Skala beurteilt:

1 = sehr gering      2 = gering      3 = akzeptabel      4 = hoch  
5 = nicht zumutbar.

- Schwund/Masseverlust:

Der Schwund wurde gemäß DIN 52451 bestimmt, wobei eine definierte Menge Klebstoff auf eine Trägerplatte aus Aluminium aufgetragen und der Auftrieb in Iso-Octan ermittelt wurde. Dann wurden die Proben 7 Tage bei 70 °C getrocknet und erneut gewogen und der Auftrieb bestimmt. In Tabelle 2 bedeuten

Masse 1: Trägerplatte in Luft

Masse 2: Trägerplatte in iso-Octan

Masse 3: Träger mit Klebstoff in Luft

Masse 4: Träger mit Klebstoff in iso-Octan

Masse 5: Träger mit Klebstoff in Luft nach Trocknung

Masse 6: Träger mit Klebstoff in iso-Octan nach Trocknung

Aus diesen Daten ergibt sich der Masseverlust und über den Auftrieb auch der Schwund nach Trocknung des Klebstoffs.

2. Die Prüfergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Zusammensetzung	(Bestandteile mit Gewichtsanteilen)		
Acronal DS 34 68	50,0	65,0	-
Primal CA 187	-	-	65,0
Calciumcarbonat	40,0	30,0	30,0
Expancel 551 WE	-	2,5	2,5
Hydropalat 1706	1,5	2,0	2,0
Disponil SUS IC 875	0,5	-	-
Acrysol TT 615	-	0,5	0,5
Latekoll D	5,0	-	-
Prüfergebnisse			
spez. Gewicht [kg/l]	1,30	0,98	1,02
Verbrauch [g/m <sup>2</sup> ]	430	340	350
Naßklebkraft [N/5 cm]			
10 min ablüften	0,8	1,4	1,9
15 min ablüften	1,3	1,4	2,2
20 min ablüften	2,0	2,3	3,9
Endklebkraft [N/mm]	0,9	0,9	1,3
Geruch Klebstoff naß	2,6	2,4	2,8
Geruch Klebstoffilm trocken	1,3	1,4	1,8
Verstreichbarkeit	3	3	1
Schwund %	30,5	24,8	25,9

Beispiele 4 - 7

Die Klebstoffe der Beispiele 4 bis 7 wurden aus folgenden Ausgangsstoffen in der in der Tabelle angegebenen Menge wie bei den Beispielen 1 hergestellt:

	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
Primal CA-187	50,0	65,0	65,0	
Acronal A 323				28,0
Calciumcarbonat	40,0	30,0	32,5	50,0
Expancel 551 WE		2,5		
Hydropalat 1706	1,0	2,0	2,0	1,0
Disponil SUS IC 875	0,5			
Acrysol TT 615		0,5	0,5	
Latekoll D	5,0			3,0
Harzschmelze*				18,0

\* bestehend aus 80 % modifiziertem Naturharz und 20 % Plastit 3431



Tabelle 2

Volumenschwundbestimmung nach DIN 52451				
Produktbezeichnung	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
Masse 1	6,9376	7,0934	7,1706	7,4290
Masse 2	5,2613	5,3737	5,3818	5,6383
Masse 3	8,6764	8,4086	8,4645	8,9703
Masse 4	6,1186	5,8519	6,0206	6,4900
Masse 5	8,2316	8,0559	8,1211	8,6523
Masse 6	5,9648	5,7166	5,9004	6,3845
Volumen 1	1,26	1,20	0,94	0,99
Volumen 2	0,84	0,89	0,62	0,68
Einwaage	1,7388	1,3152	1,2939	1,5413
Auswaage	1,294	0,9625	0,95053	1,2233
Volumenschwund [%]	-33,01	-25,97	-34,07	-30,81
Massenverlust [%]	-25,58	-26,82	-26,54	-20,63
Dichte [g/ml]	1,381	1,100	1,383	1,565

Die Beispiele zeigen:

- Das spez. Gewicht nimmt mit dem Zusatz der Leichtfüllstoffe erwartungsgemäß ab, und zwar mit mehr als ca. 1,0 auf Werte, die der Binder-Dispersion entsprechen.
- Der Verbrauch in g/m<sup>2</sup> nimmt entsprechend der Dichte ab.
- Die Naßklebkraft fällt trotz der Zugabe der Mikrohohlkugeln nicht, sondern steigt an, und zwar um > 50 % nach 10 min. Ablüftung.
- Die Endklebkraft ist gleich oder um 50 % höher.
- Die Verstreichbarkeit ist gleich oder deutlich besser.
- Ein Geruch ist in allen Fällen im nassen Zustand noch wahrnehmbar, im trockenen Zustand dagegen nicht mehr, da ja kein Lösemittel, Hochsieder, Weichmacher oder Klebrigmacher verwendet wurde.
- Verglichen mit im Handel erhältlichem Klebstoff auf der Basis von Acronal A 323, Plastilit 3431, modifiziertem Naturharz, Calciumcarbonat, Hydropalat 1706 und einem Verdicker ist der erfindungsgemäße Klebstoff deutlich leichter, geruchsärmer, schwundärmer und leichter zu verarbeiten, ohne daß die Klebkraft wesentlich herabgesetzt wird.

#### Patentansprüche

1. Wäßriger füllender Dispersions-Klebstoff auf der Basis von 20 bis 99 Gew.-% eines Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur unter -25 °C und 1 bis 80 Gew.-% eines Füllstoffes, gekennzeichnet durch einen Anteil mindestens eines Leichtfüllstoffes.
2. Klebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Leichtfüllstoff mit einem spezifischen Gewicht von weniger als 100 kg/m<sup>3</sup>.
3. Klebstoff nach Anspruch 1, oder 2, gekennzeichnet durch 1 bis 20 Gew.-%, an Leichtfüllstoff, bezogen auf den schweren Füllstoff mit einem spezifischen Gewicht von mehr als 1g/cm<sup>3</sup>.
4. Klebstoff nach Anspruch 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch Leichtfüllstoffe mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 20 µm und durch schwere Füllstoffe mit einem mittleren Durchmesser von 2 bis 5 µm.
5. Klebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch mindestens ein funktionelles Addi-

tiv wie Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Filmbildungshilfsmittel, Konservierungsmittel, Entschäumer und Verdickungsmittel.

- 5
6. Klebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er im wesentlichen frei von flüchtigen organischen Verbindungen und von klebrigmachenden Harzen ist.
- 10
7. Herstellung des Klebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst die Dispergierhilfsmittel, den Emulgator, Entschäumer und das Konservierungsmittel sowie weitere Hilfsmittel in die Polymerdispersion einrührt, dann den leichten und schweren Füllstoff und schließlich den Verdicker.
- 15
8. Verwendung des Klebstoffes nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche zum Verkleben von Fußbodenbelägen, insbesondere von textilen Belägen.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

AQUEOUS DISPERSION ADHESIVE  
[Wässriger Dispersionsklebstoff]

Kirsten Zschäbitz, et al.

*no gel content  
no m<sub>n</sub>*

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. October 2001

PUBLICATION COUNTRY	(19): EP
DOCUMENT NUMBER	(11): 0792926
DOCUMENT KIND	(12): A2 (13): PUBLISHED APPLICATION
PUBLICATION DATE	(43): 19970903
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 97102724.8
APPLICATION DATE:	(22): 19970220
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): C09J 157/00
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33): DE
PRIORITY NUMBER	(31): 19607387
PRIORITY DATE	(32): 19960228
INVENTOR	(72): ZSCHÄBITZ, KIRSTEN; TAMCKE, THOMAS; URBATH, HARTMUT; WENZEL, UDO; WINDHÖVEL, UDO FRANK
APPLICANT	(71): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN
TITLE:	(54): AQUEOUS DISPERSION ADHESIVE
FOREIGN TITLE	[54A]: WÄSSRIGER DISPERSIONSKLEBSTOFF

## Description

/2\*

The invention pertains to an aqueous dispersion adhesive on the basis of 20 - 99 wt. % of a polymer with a glass temperature below  $-25^{\circ}\text{C}$  and 1 - 80 wt.% of a filler, whereas the weight percentages relate to the sum of the aqueous dispersion adhesive's components, with the exception of water. In addition, the invention pertains to the production and use of the dispersion adhesive.

This kind of aqueous dispersion adhesive is described in DE 4404411A1. Preferably, the polymer is comprised of radically polymerized polymers from ethylenically unsaturated monomers, specifically,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  alkyl (meth)acrylates. Chalk and silica flour with a particle diameter of 2 to 50  $\mu\text{m}$  are mentioned as fillers. The advantages of the dispersion adhesive consist of the fact that it is essentially free of organic solvents, softeners, and additional tackifying resins. With these types of low-emission adhesives, the added amount of fillers is especially critical, if one wishes to realize sufficient adhesive strength and a low amount of shrinkage at the same time.

In order to obtain sufficient adhesive strength, the dispersion content must be increased in comparison with traditional adhesives and the filler content of inorganic fillers must be reduced. Standard dispersions contain between 30 - 50% water, hence, the water content of the adhesive is inevitably increased. Therefore, the volume shrinkage which, essentially, is proportional to the volatile component content is greater during the drying process. The filler characteristics of the adhesive, which are particularly important in the agglutination of

---

\*Numbers in margin indicate pagination in the foreign text.

coarsely textured materials (for example, carpeting) on rough substrates (for example, cement plaster floor), no longer meet the requirements. The stability and durability of the adhesion is no longer satisfactory.

On the basis of this state of the art, an aqueous dispersion adhesive was to be developed that, aside from being low-emission, displays a low amount of shrinkage with sufficient adhesive strength, while also guaranteeing other fine usage characteristics, as well as easy processing.

The invented solution can be deduced from the Patent Claims. It, essentially, is based on the fact that a part of the filler is a light-weight filler. Thus, the invented aqueous dispersion adhesive on the basis of 20 to 99 wt.% of a polymer with a glass transition temperature below  $-25^{\circ}\text{C}$  and 1 to 80 wt.% of a filler is distinguished by the fact that a part of the filler is a light-weight filler.

A "light-weight filler" is interpreted as a filler with a specific weight of less than  $1\text{g/cm}^3$ , specifically, with one that is less than  $0.5\text{g/cm}^3$ . As a rule, it will consist of porous particles with a diameter of 2 to 500  $\mu\text{m}$ , specifically, of 5 to 200  $\mu\text{m}$ . Expediently, these particles are round and smooth. They may consist of inorganic materials, for example, of aluminum silicate, however, preferably, they are comprised of organic polymers, for example, of homo- and co-polymers of styrene, acrylonitrile, and vinylidene chloride. Specific light-weight fillers are commercially available under the names: Fillite, Expancel, Scotchlite, Dualite, Spherichel, Zeeospheres, Atmospheres, Cenospheres, Polyfill, Microsil, Pangel, Pansil, Q-Cel.

Their weight percentage in the filler, as a whole, extensively

depends on the specific weight of the standard filler with a specific weight of more than  $1\text{g/cm}^3$  (heavy filler) and the specific weight of the light-weight filler. It should be in the range from 100 to 1 to 100 to 20. The volume ratio of both fillers should be in the range from 1 to 100 to 100 to 100, preferably, in the range from 3 to 100 to 70 to 100.

The heavy fillers are carbonates (specifically, calcium carbonate, silicates (specifically, talcum, clay, mica), sulfates (specifically, of barium and calcium), oxides and hydroxides (specifically, of silicon and aluminum), and of carbon black. The use of chalk is preferred. As usual, these fillers have an average particle diameter from 1 to 50, specifically, from 2 to  $5\mu\text{m}$ . The particle diameter is usually determined through a sieve screen analysis with test sieves in accordance with DIN 4188.

The weight percentage of both fillers together in the aqueous dispersion adhesive is 1 to 80, specifically, 10 to 50 wt.%, or 5 to 95, specifically, 40 to 75 vol.%.

Preferably, the polymers are radically polymerized polymerisates of ethylenically unsaturated monomers with 1 or 2 C, C double bonds, specifically, vinyl monomers. The following monomers may, for example, be contained in the polymer at 60 to 100 wt.%, preferably, 80 to 100 wt.%, especially preferably, 90 to 99.8 wt.% relative to the polymer: the polymer may, for example, be built from  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  alkyl (meth)acrylates, vinyl esters of carboxylic acids containing up to 20 C atoms, vinyl aromatics with up to 20 C atoms, ethylenically unsaturated nitriles, vinyl halogenides, non-aromatic hydrocarbons with, at least, 2 conjugated double bonds, or mixtures of these monomers.

Options which should be mentioned, for example, include (meth)acrylic acid alkyl esters with a  $C_1$ - $C_{10}$  alkyl residue, such as methyl methacrylate, methyl acrylate, n-butyl acrylate, ethyl acrylate, and 2-ethyl hexyl acrylate. In specific, mixtures of (meth)acrylic acid alkyl esters are also appropriate. (Meth)acrylic acid esters and their mixtures are especially preferred.

Vinyl esters of carboxylic acids with 1 to 20 C atoms, for example, include vinyl laurate stearate, vinyl propionate, versatic acid vinyl ester, and vinyl acetate.

Vinyl toluene, methyl styrene,  $\alpha$ -butyl styrene, 4-n-butyl styrene, 4-n-decyl styrene and, preferably, styrene, are vinyl aromatic compounds options to be considered. Acrylonitrile and methacrylonitrile are examples of nitriles.

/3

The vinyl halogenides are ethylenically unsaturated compounds which are substituted with chlorine, fluoride, or bromide; vinyl chloride and vinylidene chloride are preferred.

Butadiene, isoprene, and chloroprene are mentioned as non-aromatic hydrocarbons with 2 to 8 C atoms and, at least, two olefinic double bonds.

Additional monomers which, for example, may be contained in the polymer in amounts from 0 to 40 wt.%, preferably, from 0 to 20 wt.%, and, especially preferably, from 0.2 to 10 wt.%, specifically include  $C_1$ - $C_{10}$  hydroxyalkyl (meth)acrylates, (meth)acrylamide, as well as its derivatives which are substituted with  $C_1$ - $C_4$  alkyl at the nitrogen, ethylenically unsaturated carboxylic acids, dicarboxylic acids, their semiesters and anhydrides, for example, (meth)acrylic acid, maleic acid,



fumaric acid, maleic acid anhydride, maleic acid and fumaric acid semiesters and itaconic acid. A content of an ethylenically unsaturated carboxylic acid from 0.2 to 5 wt.% is especially preferred.

The glass transition temperature of the polymer is below  $-25^{\circ}\text{C}$ , specifically, between  $-25^{\circ}\text{C}$  and  $-60^{\circ}\text{C}$ , especially preferably, between  $-30^{\circ}\text{C}$  and  $-50^{\circ}\text{C}$ .

The glass transition temperature of the polymer can be determined with standard methods, such as differential thermo-analysis or differential scanning calorimetry (see, for example, ASTM 3418/82, so-called "midpoint temperature").

Preferably, the number average molecular weight  $M_n$  of the polymer is greater than 10,000, preferably, greater than 20,000, especially preferably, greater than 30,000, and the number average molecular weight  $M_w$ , preferably, is greater than 250,000 (determined by means of gel permeation chromatography with polystyrene as the standard with a polymer solution in tetrahydrofuran after the sedimentation of the insoluble components).

The preparation of the polymer is carried out by means of radical polymerization. Appropriate polymerization methods, such as the polymerization of substances, solutions, suspensions, or emulsions, are known to the expert. The polymerizations can be modified through supplemental polymer-analog reactions, for example, through a partial trans-esterification or hydrolysis.

Preferably, the co-polymerisate is prepared by means of a solution polymerization with subsequent dispersion in water, or, especially preferably, by means of an emulsion polymerization, so that aqueous

copolymer dispersions are created. The emulsion polymerization may be carried out discontinuously with or without the use of seed latices while all of the components or individual components of the reaction mixture are distilled, or, preferably, while a part of them is distilled and the components or individual components of the reaction mixture are subsequently dosed in, or in accordance with the dosing process without a distillation.

During the emulsion polymerization, the monomers may be polymerized as usual in the presence of a water-soluble initiator and an emulsifier at, preferably, 30 to 95°C.

Suitable initiators, for example, include sodium, potassium, and ammonium persulfate, tert. butyl hydroperoxides, water-soluble azo compounds, or also redox initiators, such as  $H_2O_2$ /ascorbic acid. Alkali salts of extended chain fatty acids, alkyl sulfates, alkyl sulfonates, alkylated aryl sulfonates, or alkylated biphenylether sulfonates, for example, serve as emulsifiers.

In addition, conversion products of alkylene oxides, specifically, ethylene or propylene oxide with fatty alcohols, fatty acids, or phenol or alkyl phenols may be considered as emulsifiers.

In the case of aqueous secondary dispersions, the co-polymerisate is initially prepared through a solution polymerization in an organic solvent and, subsequently, it is dispersed in water without the use of an emulsifier or dispersing agent with the addition of salt-forming substances, for example, of ammonia, which is added to co-polymerisate containing carboxylic acid groups. The organic solvent may be distilled off. The preparation of aqueous secondary dispersions is known to the

expert and is described in DE-A 3720860.

In order to adjust the molecular weight, regulating agents may be employed during the polymerization. Appropriate agents, for example, include SH-containing compounds, such as mercaptoethanol, mercaptopropanol, thiophenol, thioglycerine, thioglycolic acid ethyl ester, thioglycolic acid methyl ester, and tert. dodecylmercaptane.

Preferably, the solid substance content of the polymer dispersions obtained is 40 to 80, especially preferably, 45 to 75 wt.%. High solid substance contents of the polymer may, for example, be set in accordance with processes that are described in the German patent application P 4301683.1, or EP 37923.

Moreover, the dispersion adhesive may contain wetting or dispersing agents, for example, for the fillers, thickening agents, and also, for example, still additional loading agents, such as defoaming agents and preservatives. Wetting or dispersing agents may, for example, be contained in the aqueous composition in quantities of 0 to 5 wt.%, thickening agents in quantities of 0 to 10 wt.%, preservatives in quantities of 0 to 1 wt.%, and defoaming agents in quantities of 0 to 5 wt.%. In this context, the weight information refers to the sum of all components of the aqueous composition, with the exception of water.

The composition, essentially, is free of organic solvents and softening agents, such as, for example, butyl acetate, toluene, or phthalic acid esters. Therefore, it essentially does not contain any less than, preferably, 0.5 wt.% of organic compounds with a boiling point below 260°C at normal pressure (1 bar).

The composition is also free of tackifying resins, such as

colophonium resins, which are usually added.

The preparation of the aqueous composition can be carried out in a simple manner by adding the fillers and, possibly, further additives to the aqueous polymer dispersion obtained during the emulsion polymerization under agitation. /4

As a rule, the water content of the finished adhesive is 7 to 50, specifically, 10 to 30 wt.% relative to the aqueous preparation as a whole.

Surprisingly, it has been found that the use of light-weight fillers in combination with standard fillers results in aqueous dispersion adhesives that, essentially, are free of organic solvents, softening agents, and tackifying solid or liquid resins (see, for example, DE 4404411) and

1. the shrinkage of which, comparatively speaking, is low, for example, in relation to the volatile constituents,
2. the stability of which meets the respective minimum requirements even when aged,
3. which have excellent processing characteristics.

Those light-weight fillers which have a narrow particle size distribution and a specific weight of less than  $100 \text{ km/m}^3$  have proven to be particularly effective.

Therefore, the aqueous dispersion is especially well-suited as a filler adhesive for the agglutination of substrates made from plastic, wood, metal, textiles, or woven and/or non-woven fibers.

The aqueous dispersion adhesive is particularly suitable as a floor adhesive for floor coverings, such as those made from PVC, in multilayer

designs or as homogeneous coverings, plastic foam floor coverings with a textile underside, such as jute, polyester fleece, rubber floor coverings, textile floor coverings with diverse backings, such as polyurethane foam, styrene butadiene foam, a second textile backing, non-woven fabric floor coverings, polyolefin floor coverings, or linoleum floor coverings on substrates, such as wood, plaster floors, concrete, ceramic tile, metal, or similar substrates. Any unevenness in the substrate is compensated with a layer of the invented adhesive, as in spackling.

The adhesive may, for example, be applied on the substrate with a toothed spatula. After the usual flash-off, the floor covering is laid and rubbed on.

From the perspective of work technique, the invented adhesive compares with solvent-containing synthetic resin adhesives and solvent-free, or low-solvent, single-spread dispersion adhesives. The invented adhesive composition displays a fine level of application technological qualities, such as peel resistance, shear stability, wet-lapping ability and dry-handling ability, and high heat stability.

The invention will now be discussed in detail:

## Examples

### I. Base substances:

1. Acronal DS 3468, an approximately 70% CO polyacrylate of BASF Corp. in accordance with DE 4404411A1, Example 1,
2. Primal CA 187, an approximately 61% butyl acrylate/methacrylate-based aqueous CO polyacrylate dispersion of Rohm & Haas Corp.,

3. Expancel 551 WE, a polyvinylidene chloride copolymer-based light-weight filler of AKZO-Nobel Corp. with an average diameter of 50  $\mu\text{m}$ ,

4. Hydropalat 1706, a sodium polyacrylate-based dispersing agent of Henkel Corp,

5. Disponil SUS IC 875, A di-2-ethylhexylsulfosuccinate-based emulsifier of Henkel Corp.,

6. Acrylsol TT615, a polyacrylic acid-based thickening agent of Rohm & Haas Corp.,

7. Latekoll D, 2%, a polyacrylic acid-based thickening agent of BASF Corp..

## II. Adhesive Production:

The adhesive was produced in the following manner from the above base substances in the parts by weight specified in the Table:

The dispersing agent, emulsifier, defoaming agent, and preservatives are stirred into the polymer dispersion. Then the light-weight and the heavy fillers are added and stirred in until smooth. Subsequently, the adhesive is adjusted to the viscosity required for processing by adding a thickening agent.

## III. Properties of adhesives:

### 1. Testing techniques:

#### - Specific weight:

The adhesive's specific weight is determined at 20°C with a metal pycnometer of the type 290/1 in accordance with DIN 53217.

#### - Amount of applied adhesive:

The adhesive is applied on a glass plate (35X35 cm) with a toothed

/5

spatula and the mass is determined on laboratory scales. The value is extrapolated to a 1 m<sup>2</sup> surface.

- Stickiness/wet adhesiveness:

With a toothed spatula, the adhesive is applied on a particle board which has been coated with a cement stopper. After various flash-off times, 5 cm wide strips of a textile covering with a textile backing are laid into the adhesive bed and rubbed on. Subsequently, the strips are directly pulled off again and the peel resistance is determined in N/5 cm.

- Final adhesive strength:

The final adhesive strength is measured in N/mm in accordance with DIN 53269.

- Smell test:

a) Approximately 50 g of the adhesive are filled into a 250 ml screw cap jar and stored under seal at 23°C for 3 days. Then at least 5 examiners evaluate the smell of this adhesive sample by means of the following scale:

1 = no smell    2 = perceptible    3 = bearable  
4 = bothersome    5 = unbearable

b) An adhesive film is applied on a glass plate (5X10 cm) with a blade (200 µm slit width) and dried at 23°C/50% relative humidity for 24 hours. Then, this glass plate is transferred to a 500 ml screw cap jar and stored under seal at 23°C for 3 days. This evaluation is carried out as described under item a).

- Spreadability:

The adhesives are applied on various substrates as they would be in

practice and the expended energy is evaluated by several examiners in accordance with the following scale:

1 = very low    2 = low    3 = acceptable    4 = high  
5 = unacceptable.

- Shrinkage/loss of mass:

The shrinkage was determined in accordance with DIN 52451, whereas a defined quantity of adhesive was applied on an aluminum carrier plate and the buoyancy was determined in isooctane. Then, the samples were dried at 70°C for 7 days and reweighed, and the buoyancy was determined. In Table 2,

mass 1 means: carrier plate in air,

mass 2 means: carrier plate in isooctane,

mass 3 means: carrier with adhesive in air,

mass 4 means: carrier with adhesive in isooctane,

mass 5 means: carrier with adhesive in air after drying process,

mass 6 means: carrier with adhesive in isooctane after drying process.

The loss of mass is deduced from these data and, by means of the buoyancy, the shrinkage after the adhesive has dried is also determined.

2. The test results can be deduced from Table 1.



TABLE 1

/6

	Example 1	Example 2	Example 3
Composition	(Components with parts by weight)		
Acronal DS 3468	50.0	65.0	-
Primal CA 187	-	-	65.0
Calcium carbonate	40.0	30.0	30.0
Expancel 551 WE	-	2.5	2.5
Hydropalat 1706	1.5	2.0	2.0
Disponil SUS IC 875	0.5	-	-
Acrylsol TT 615	-	0.5	0.5
Latekoll D	5.0	-	-
Test Results			
specific weight [kg/l]	1.30	0.98	1.02
consumption [g/m <sup>2</sup> ]	430	340	350
Wet adhesive strength [N/5 cm]			
10 min flash-off	0.8	1.4	1.9
15 min flash-off	1.3	1.4	2.2
20 min flash-off	2.0	2.3	3.9
Final adhesive strength [N/mm]	0.9	0.9	1.3
Smell of wet adhesive	2.6	2.4	2.8
Smell of dry adhesive	1.3	1.4	1.8
Spreadability	3	3	1
Shrinkage %	30.5	24.8	25.9

## Examples 4-7

As in the Examples 1, the adhesives of Examples 4 to 7 were produced from the following base materials in the quantities specified in the Table:

	Example 4	Example 5	Example 6	Example 7
Primal CA-187	50.0	65.0	65.0	
Acronal A 323				28.0
Calcium carbonate	40.0	30.0	32.5	50.0
Expancel 551 WE		2.5		
Hydropalat 1706	1.0	2.0	2.0	1.0
Disponil SUS IC 875	0.5			
Acrysol TT 615		0.5	0.5	
Latekoll D	5.0			3.0
Resin melt*				18.0

\*consisting of 80% modified natural resin and 20% Plastilite 3431

TABLE 2

/7

Determination of volume shrinkage in accordance with DIN 52451				
Product description	Example 4	Example 5	Example 6	Example 7
Mass 1	6.9376	7.0934	7.1706	7.4290
Mass 2	5.2613	5.3737	5.3818	5.6383
Mass 3	8.6764	8.4086	8.4645	8.9703
Mass 4	6.1186	5.8519	6.0206	6.4900
Mass 5	8.2316	8.0559	8.1211	8.6523
Mass 6	5.9648	5.7166	5.9004	6.8345
Volume 1	1.26	1.20	0.94	0.99
Volume 2	0.84	0.89	0.62	0.68
Initial Weight	1.7388	1.3152	1.2939	1.5413
End Weight	1.294	0.9625	0.95053	1.2233
Volume shrinkage [%]	-33.01	-25.97	-34.07	-30.81
Loss of mass [%]	-25.58	-26.82	-26.54	-20.63
Density [g/ml]	1.381	1.100	1.383	1.565

The examples show:

- As expected, the specific weight decreases as light-weight fillers are added, and, more specifically, with more than approximately 1.0, it decreases to values that correspond with the binding agent dispersion.
- The consumption in g/m<sup>2</sup> decreases analogous to the density.
- In spite of the addition of hollow microspheres, the wet adhesive strength is not reduced, but instead, after a 10-minute flash-off period, it increases by > 50%, specifically.
- The final adhesive strength is the same or it is increased by 50%.
- The spreadability is the same or it is markedly improved.
- In all cases, a smell is still perceptible in the wet state, on the other hand, it is no longer perceptible in the dry state because no solvent, high boiler, softening agent, or tackifyer was used.
- Compared to the commercially available adhesive on the basis of Acronal A 323, Plastilite 3431, modified natural resin, calcium carbonate, Hydropalat 1706, and a thickening agent, the invented adhesive is significantly lighter, lower in odor, lower in shrinkage, and more easily processed without a significant reduction of the adhesive strength.

#### Patent Claims

1. Aqueous dispersion filler adhesive on the basis of 20 to 99 wt.% of a polymer with a glass transition temperature below -25°C and 1 to 80 wt.% of a filler, distinguished by a percentage of, at least, one light-weight filler.
2. Adhesive, in accordance with Patent Claim 1, distinguished by a

light-weight filler with a specific weight of less than 100 kg/m<sup>3</sup>.

3. Adhesive, in accordance with Patent Claim 1 or 2, distinguished by 1 to 20 wt.% of a light-weight filler relative to the heavy filler, with a specific weight of more than 1 g/cm<sup>3</sup>.

4. Adhesive, in accordance with Patent Claim 1, 2, or 3, distinguished by light-weight fillers with an average diameter of 5 to 20  $\mu$ m and by heavy fillers with an average diameter of 2 to 5  $\mu$ m.

5. Adhesive, in accordance with, at least, one of the Patent Claims 1 to 4, distinguished by at least one functional additive, such as a dispersing agent, emulsifiers, film-forming agents, preservatives, de-foaming agents, and thickeners.

/8

6. Adhesive, in accordance with, at least, one of the Patent Claims 1 to 5, distinguished by the fact that, essentially, it is free of volatile organic compounds and tackifying resins.

7. Production of the adhesive in accordance with, at least, one of the Patent Claims 1 to 6, distinguished by the fact that, first, the dispersing agents, the emulsifier, defoaming agent, and the preservative, as well as additional auxiliary agents, are stirred into the polymer dispersion, then the light-weight and heavy fillers, and finally, the thickening agent.

8. Use of the adhesive, in accordance with, at least, one of the above Patent Claims, for the conglutination of floor coverings, specifically, textile floor coverings.